

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahide MATSUURA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND ORGANIC LIGHT EMITTING MEDIUM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

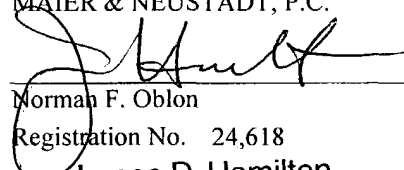
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-211308	July 19, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton

Registration No. 28,421



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-211308

[ST.10/C]:

[JP2002-211308]

出 願 人

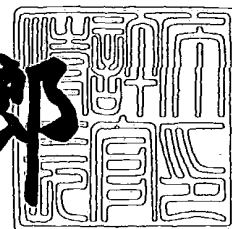
Applicant(s):

出光興産株式会社

2003年 6月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3043404

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK6802

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機発光媒体

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 松浦 正英

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 舟橋 正和

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 福岡 賢一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 細川 地潮

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

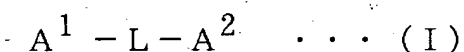
【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機発光媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記有機発光媒体層が、

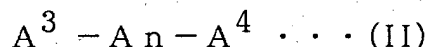
(A) 置換若しくは無置換の炭素数10～40のアリールアミン化合物から選ばれた少なくとも一種と、

(B) 一般式 (I)



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二価の連結基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、及び一般式 (II)

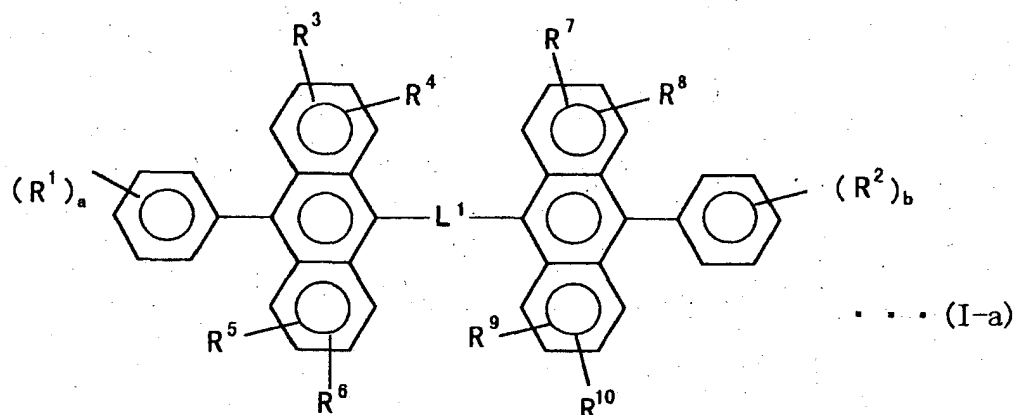


(式中、 A_n は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 A^3 及び A^4 は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 (B) 成分の一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体が、一般式 (I-a)

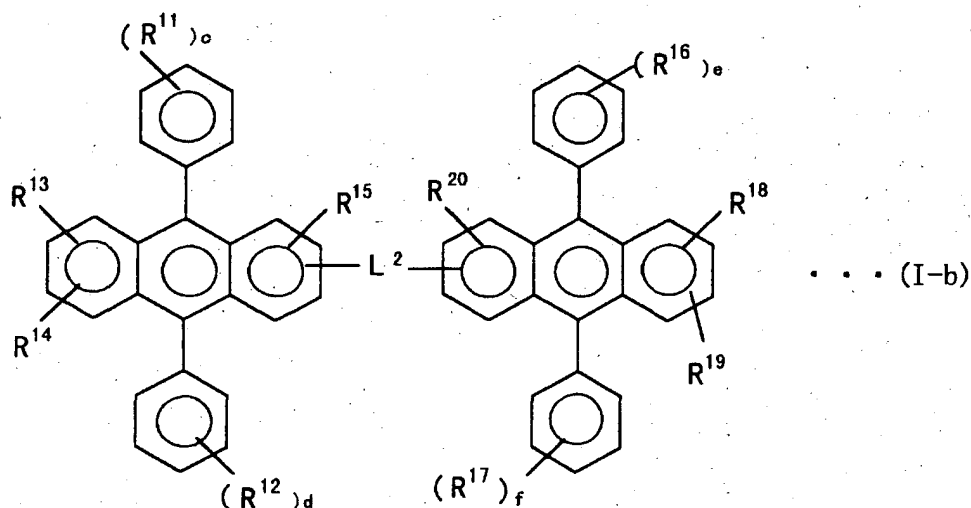
【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子，アルキル基，シクロアルキル基，置換しても良いアリール基，アルコキシ基，アリーロキシ基，アルキルアミノ基，アルケニル基，アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 a 及び b は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^1 同士又は R^2 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^1 同士または R^2 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^3 と R^4 ， R^5 と R^6 ， R^7 と R^8 ， R^9 と R^{10} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I-b)

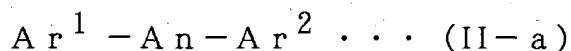
【化2】



(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、c、d、e及びfは、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{13} と R^{14} 、 R^{18} と R^{19} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 (B)成分の一般式(II)で表されるアントラセン誘導体が、一般式(II-a)

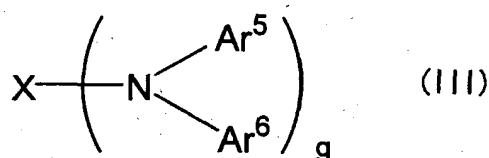


(式中、 An は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、 N -アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 (A)成分が、一般式(III)

【化3】



(式中、 X は、炭素数10～40の置換若しくは無置換の縮合芳香族環基を示し

、 $A r^5$ 及び $A r^6$ は、それぞれ独立に炭素数 6～40 の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 g は 1～4 の整数を示す。)

で表されるアリールアミン化合物から選ばれたの少なくとも一種である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 一般式 (III) における X が、ナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、 N -アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基を示す請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 有機発光媒体層が、(A) 成分と (B) 成分を、重量比 2 : 98～9 : 91 の割合で含む請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

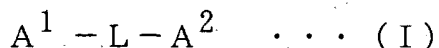
【請求項 7】 一对の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置する請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 一对の電極の少なくとも一方の表面に、還元性ドーパントと有機物の混合領域又は酸化性ドーパントと有機物の混合領域を配置することを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 有機発光媒体層が、厚さ 10～400 nm のものである請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 (A) 置換若しくは無置換の炭素数 10～40 のアリールアミン化合物から選ばれた少なくとも一種と、

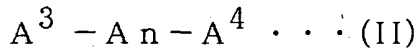
(B) 一般式 (I)



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがい

に同一でも異なってもよく、 L は単結合又は二価の連結基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、及び一般式 (II)



(式中、 A_n は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 A^3 及び A^4 は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてよい。)

で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）及び有機発光媒体に関し、さらに詳しくは、色純度が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子、及び上記有機EL素子に好適に用いられる有機発光媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

【0003】

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入

層／陰極などの構成のものが知られている。

このような有機EL素子の実用化に当たっては、屋外や、車搭載などにおける高温環境下での駆動安定性及び保存安定性などが求められている。屋外や、車搭載用機器へ有機EL素子を使用する場合には、一般に75℃高温保存安定性が要求される。しかしながら、従来の有機EL素子を75℃程度の高温下に保存すると発光色が変化し、発光効率が低下するという問題が生じ、有機EL素子の用途が制限されるのを免れなかった。

【0004】

このため、特にフルカラー用として色純度が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率の青色発光素子を得るべく、種々検討が行われてきたが、十分に満足しうるものは得られていないのが実情である。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平11-3782号公報）。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度165mA/cm²において、1650cd/m²の輝度しか得られておらず、効率は1cd/Aであって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平8-12600号公報）。しかしながら、この技術においても、効率は1～3cd/A程度で低く、実用化のための改良が求められていた。一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミンなどを添加したものをを用いた長寿命の有機EL素子が提案されている（国際公開94-6157号）。しかしながら、この素子は、半減寿命が十分長くなく、さらなる改良が求められていた。

また、モノもしくはビスアントラセン化合物とジスチリル化合物を有機発光媒体層として用いた技術が開示されている（特開2001-284050）。しかしながら、これらの技術においては、スチリル化合物の共役構造により発光スペクトルが長波長化して色純度を悪化させていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、色純度が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、

かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子及びこのEL素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供することを目的とするものである。

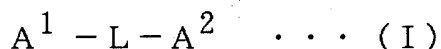
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、有機発光媒体が、特定のアリールアミン化合物と、特定のアントラセン誘導体とを組み合わせたものであって、この有機発光媒体を含む層を一对の電極間に挟持させてなる有機EL素子は、高耐熱性、長寿命及び高効率であり、かつ色純度が高い青色系発光が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

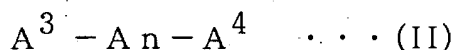
【0007】

すなわち、本発明は、一对の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する有機EL素子であって、上記有機発光媒体層が、(A)置換若しくは無置換の炭素数10～40のアリールアミン化合物から選ばれた少なくとも一種と、(B)一般式(I)



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二価の連結基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、及び一般式(II)



(式中、 A_n は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 A^3 及び A^4 は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

【0008】

また、本発明は、(A)置換若しくは無置換の炭素数10～40のアリールア

ミン化合物から選ばれた少なくとも一種と、(B) 前記一般式 (I) で表されるアントラセン誘導体、及び前記一般式 (II) で表されるアントラセン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする有機発光媒体をも提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

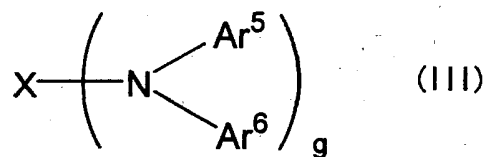
本発明の有機 EL 素子は、一对の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光媒体層を有する構造の素子である。

本発明においては、上記有機発光媒体層には、(A) 置換若しくは無置換の炭素数 10～40 のアリアルアミン化合物から選ばれた少なくとも一種と、(B) 特定構造のアントラセン誘導体とを組み合わせたものが用いられる。

この (A) 成分であるアリアルアミン化合物としては、例えば一般式 (III)

【0010】

【化 4】



(式中、X は、炭素数 10～40 の置換若しくは無置換の縮合芳香族環基を示し、 Ar^5 及び Ar^6 は、それぞれ独立に炭素数 6～40 の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 g は 1～4 の整数を示す。)

で表されるアリアルアミン化合物を挙げることができる。

【0011】

上記一般式 (III) において、X は、炭素数 10～40 の置換若しくは無置換の縮合芳香族環基を示し、例えば、ナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、N-アルキル若しくはアリアルカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基が挙げられ、特に、フェナントレン、フルオラ

ンテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、ベンゾアントラセンが好ましい。

また、 Ar^5 及び Ar^6 で示される炭素数 6～40 の一価の芳香族基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、フラニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基などが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ピレニル基、ビフェニル基が好ましい。

【0012】

上記一価の芳香族基が置換基を有する場合、その置換基としては、例えば炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 5～18 のアリアルオキシ基、炭素数 7～18 のアラルキルオキシ基、炭素数 5～16 のアリアル基で置換されたアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～6 のエステル基、ハロゲン原子などが挙げられる。

ここで、炭素数 1～6 のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基などが挙げられ、また、炭素数 1～6 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数 3～6 のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0013】

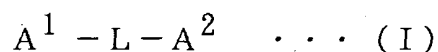
炭素数 5～18 のアリアルオキシ基の例としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基などが、炭素数 7～18 のアラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ナフチルメトキシ基などが、炭素数 5～16 のアリアル基で置換されたアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基などが、炭素数 1～6 のエステル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基などが、

ハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。また本発明におけるアリール基としては、スチリルフェニル、スチリルビフェニル、スチリルナフチルなども含まれる。

本発明においては、この(A)成分のアリールアミン化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

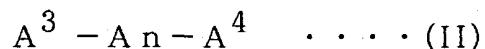
【0014】

本発明において、有機発光媒体層に用いられる(B)成分のアントラセン誘導体は、一般式(I)



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は置換若しくは無置換のジフェニルアントリル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Lは単結合又は二価の連結基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、あるいは一般式(II)



(式中、 A_n は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 A^3 及び A^4 は、それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数12以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるアントラセン誘導体である。

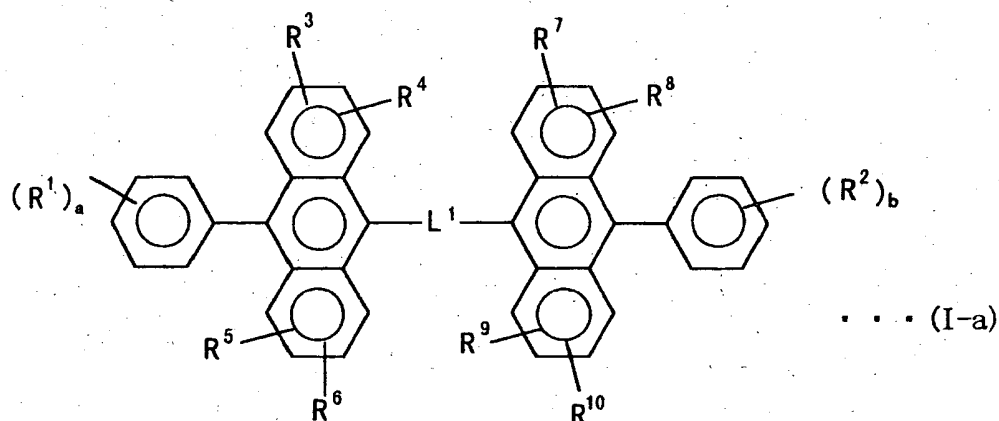
【0015】

上記一般式(I)及び(II)における各基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記の一般式(III)において説明した置換基と同じものを挙げることができる。

一般式(I)で表されるアントラセン誘導体としては、例えば一般式(I-a)

【0016】

【化 5】

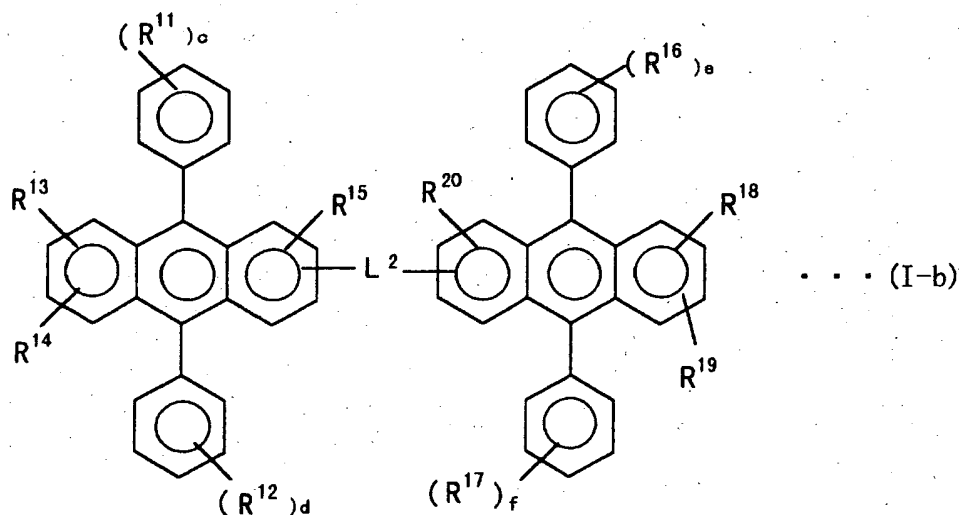


(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 a 及び b は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^1 同士又は R^2 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^1 同士又は R^2 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 (I-b)

【0017】

【化 6】



(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 c, d, e 及び f は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{13} と R^{14} 、 R^{18} と R^{19} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

なお、ここで置換しても良いとは、置換又は無置換を意味する。

【0018】

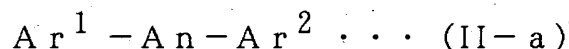
上記一般式(I-a)及び(I-b)において、 $R^1 \sim R^{20}$ の内のアルキル基としては炭素数1～6のものが、シクロアルキル基としては炭素数3～6のものが、アリール基としては炭素数5～18のものが、アルコキシ基としては炭素数1～6のものが、アリーロキシ基としては炭素数5～18のものが、アルケニル基としては炭素数1～6のものが、アリールアミノ基としては炭素数5～16のアリール基で置換されたアミノ基が、複素環式基としてはトリアゾール基、オキサジアゾール基、キノキサリン基、フラニル基やチエニル基などが好ましく挙

げられる。

また、 L^1 及び L^2 の内の $-N(R)-$ における R で示されるアルキル基としては炭素数 1～6 のものが、アルキレン基としては炭素数 1～20 のものが、アリール基としては炭素数 5～18 のものが好ましい。

【0019】

一方、前記一般式(II)で表されるアントラセン誘導体としては、例えば一般式(II-a)



(式中、 An は置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ジフェニルアントラセン、ビフェニル、 N -アルキル若しくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン、ベンゾアンアントラセン又はジベンゾアントラセンの一価の残基を示す。)

で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

【0020】

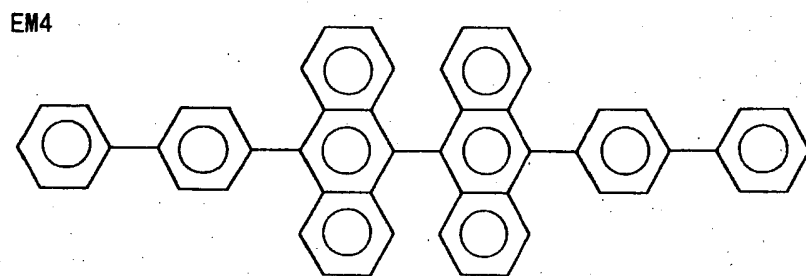
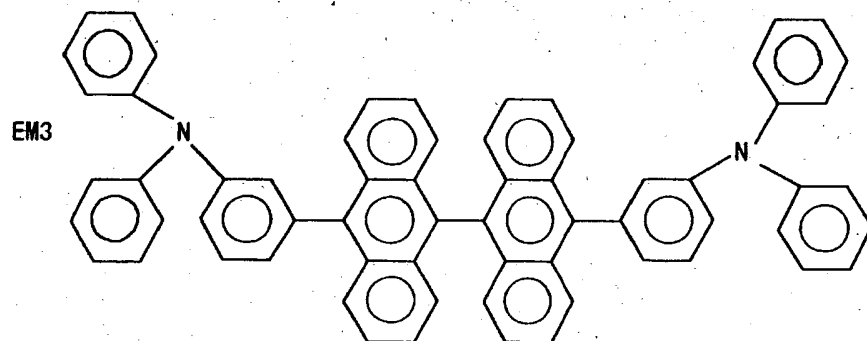
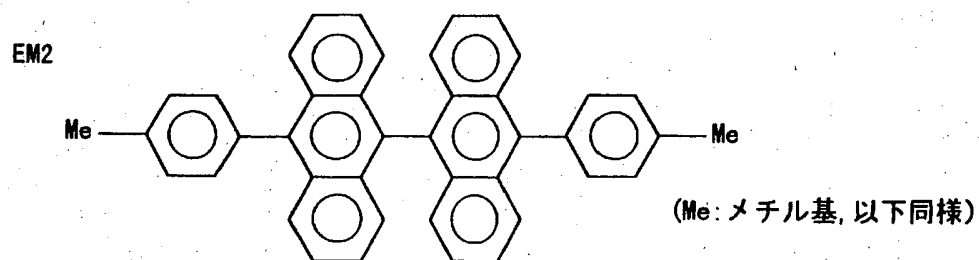
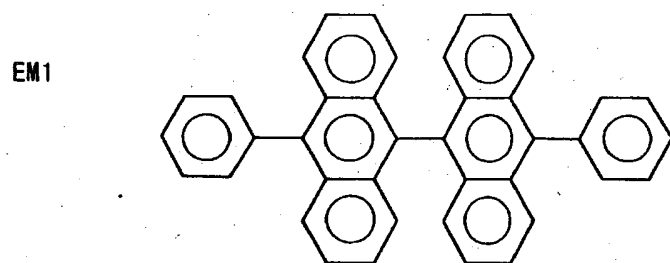
上記一般式(II-a)における An 、 Ar^1 及び Ar^2 が置換基を有する場合、その置換基としては、一般式(III)において説明した置換基と同じものを挙げるができる。

本発明においては、この(B)成分のアントラセン誘導体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

前記一般式(I-a)で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

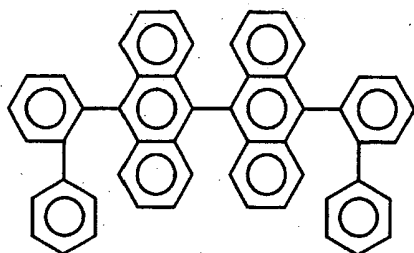
【化 7】



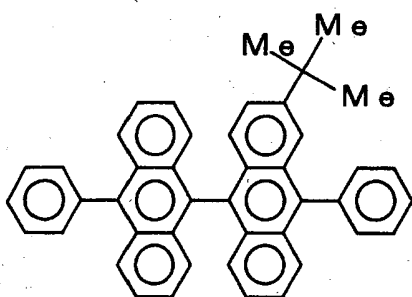
【 0 0 2 2 】

【化 8】

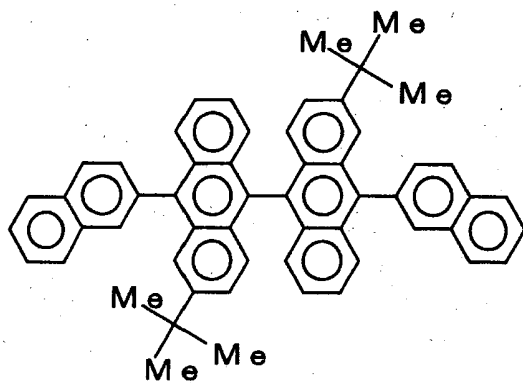
EM5



EM6



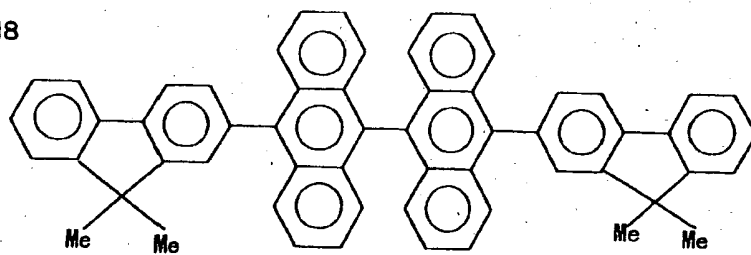
EM7



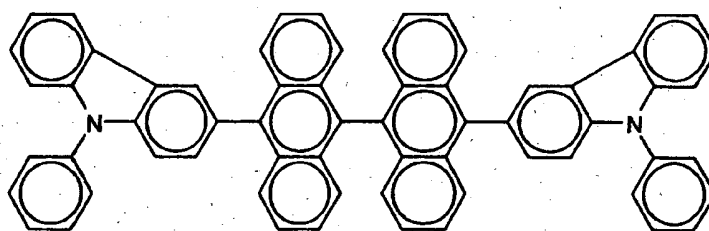
【0023】

【化 9】

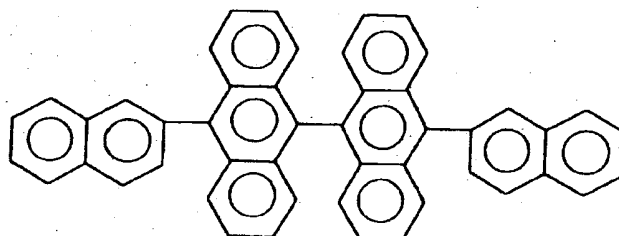
EM8



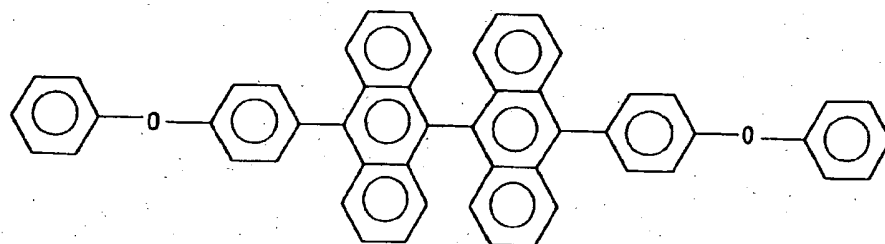
EM9



EM10



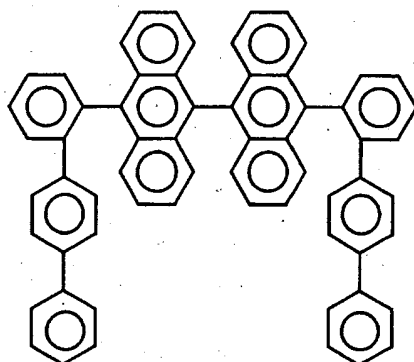
EM11



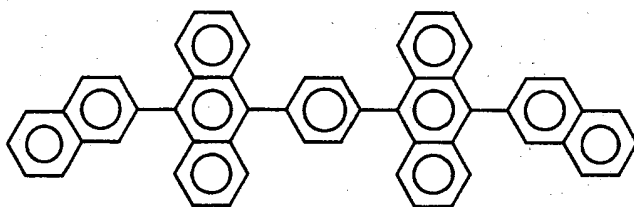
【0024】

【化 1 0】

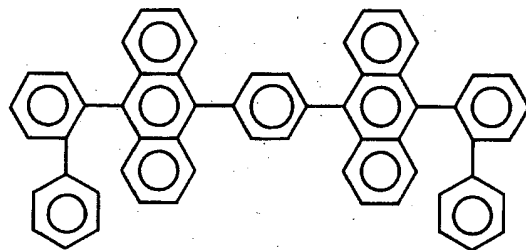
EM12



EM13



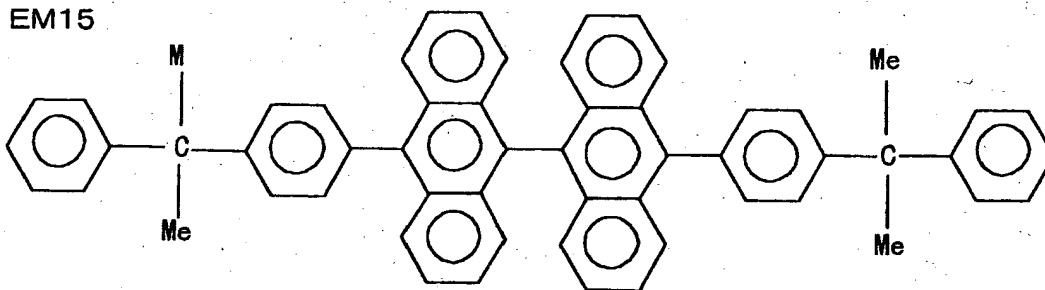
EM14



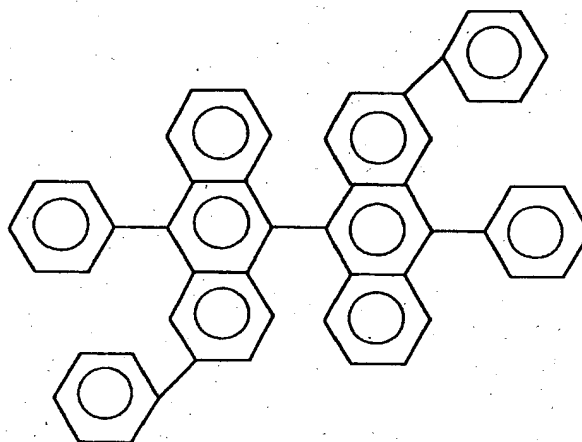
【 0 0 2 5】

【化 1 1】

EM15



EM16

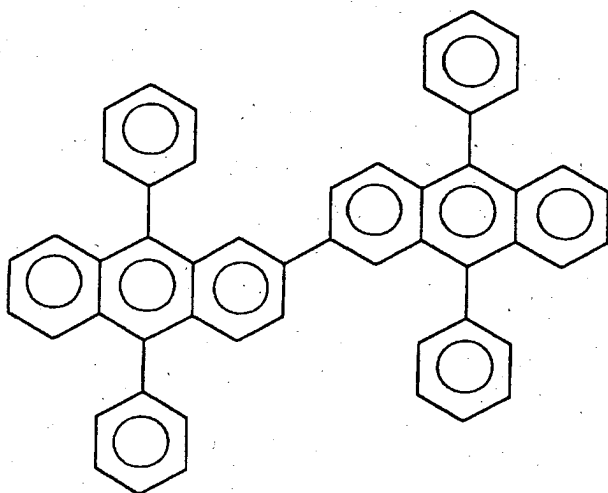


【 0 0 2 6 】

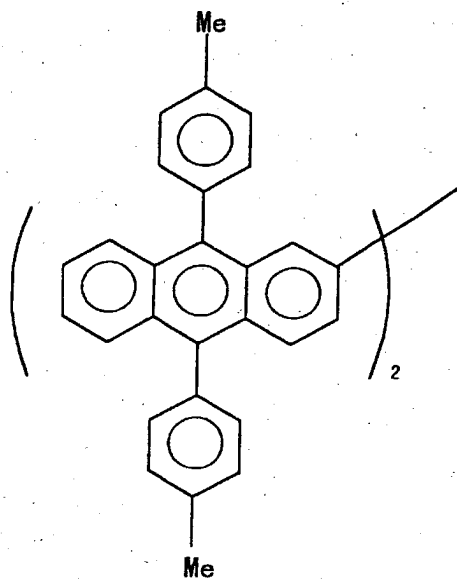
前記一般式（I - b）で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

【化 1 2】

EM17



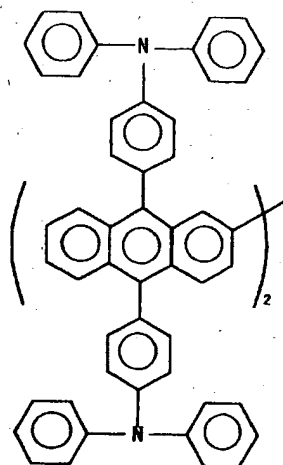
EM18



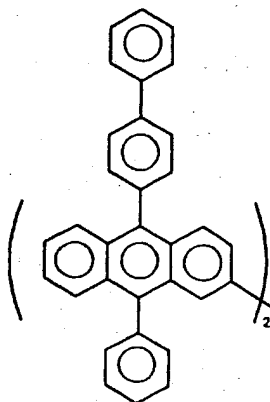
【0027】

【化 1 3】

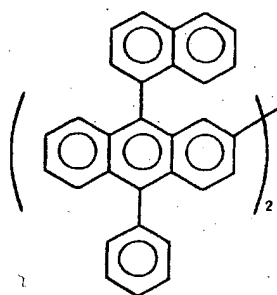
EM19



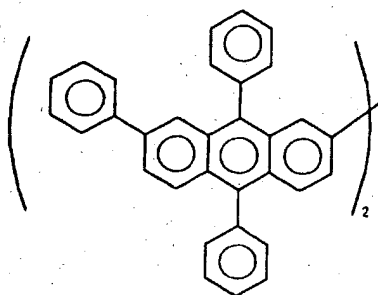
EM20



EM21



EM22

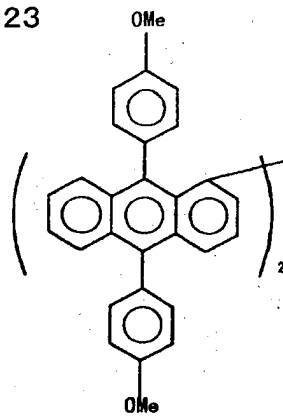


特2002-211308

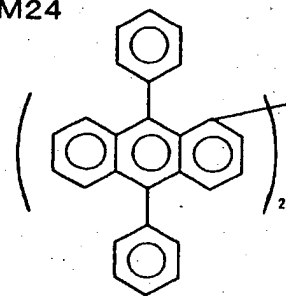
【0028】

【化1.4】

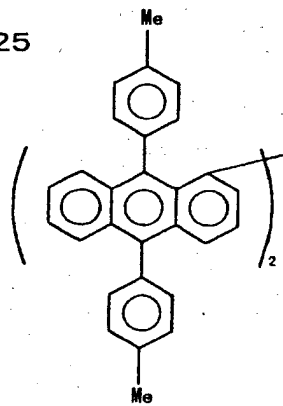
EM23



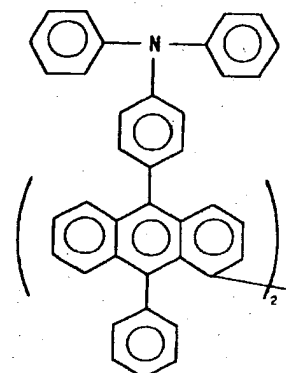
EM24



EM25



EM26

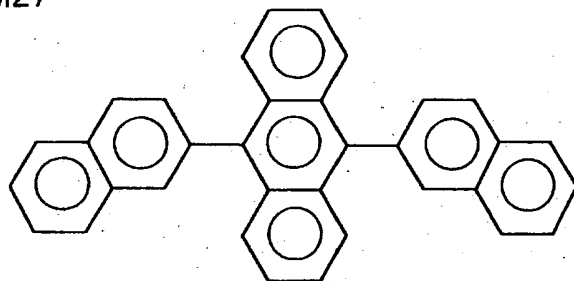


【 0 0 2 9 】

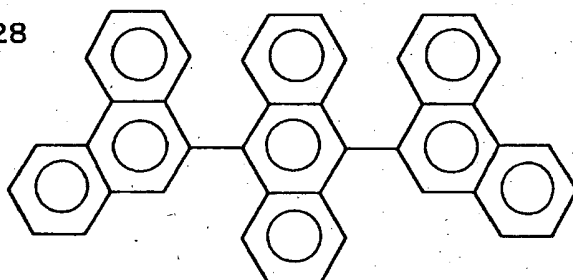
前記一般式 (II-a) で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示す。

【 化 1 5 】

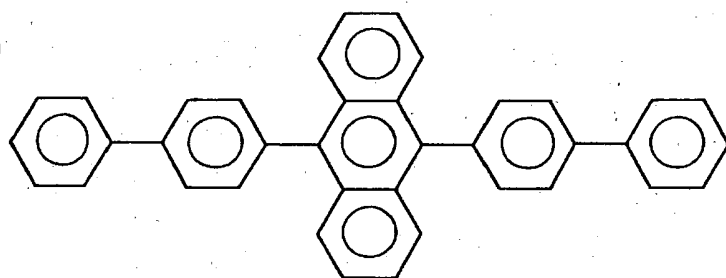
EM27



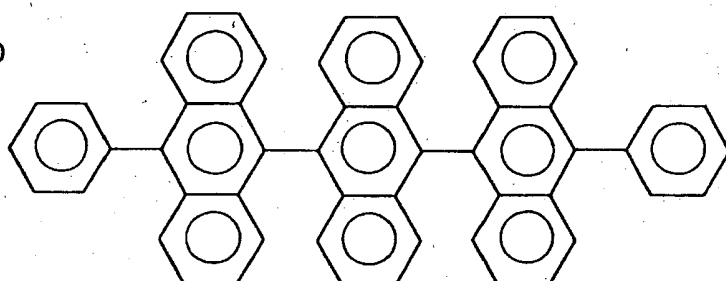
EM28



EM29



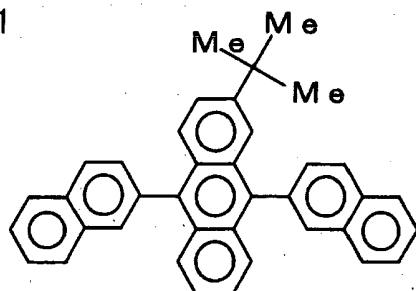
EM30



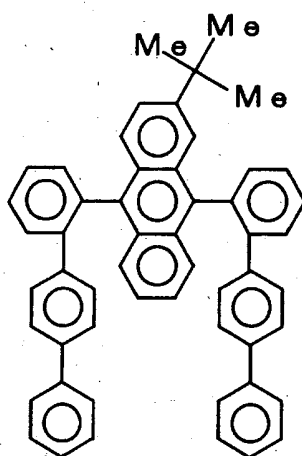
【0030】

【化16】

EM31

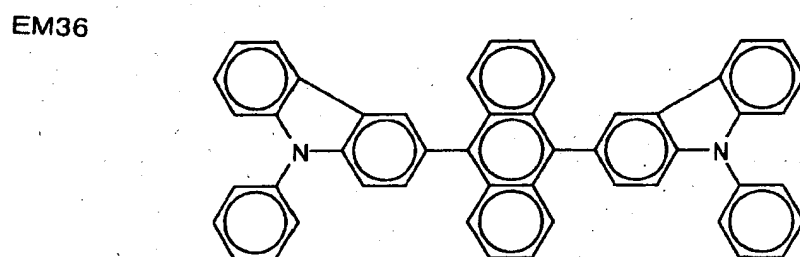
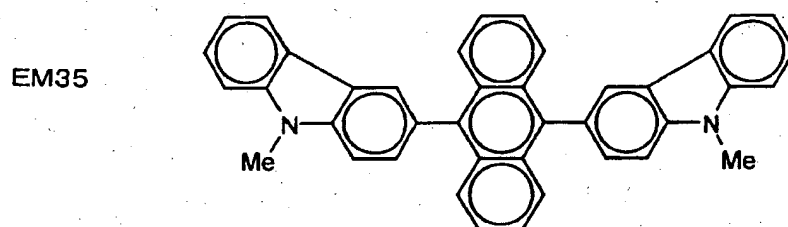
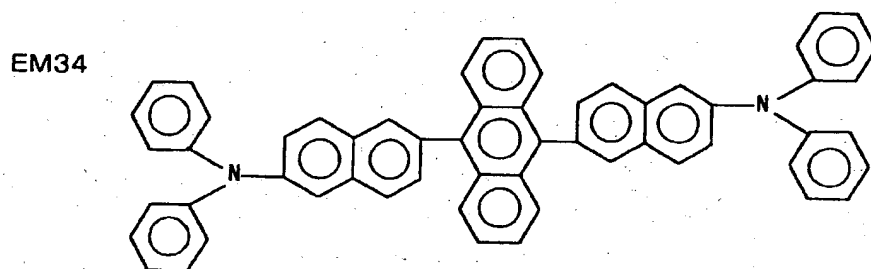
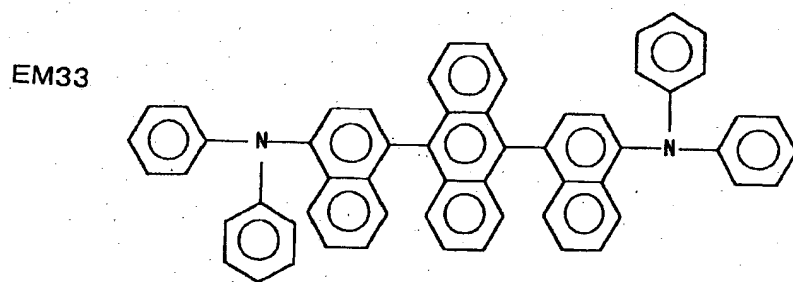


EM32



【0031】

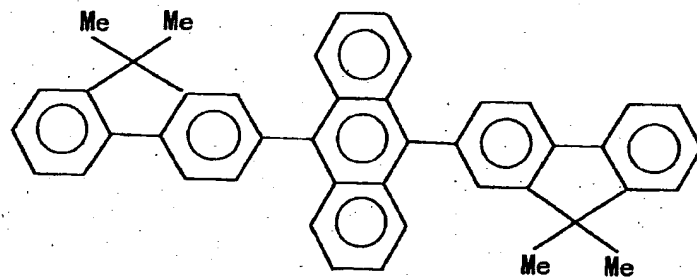
【化 17】



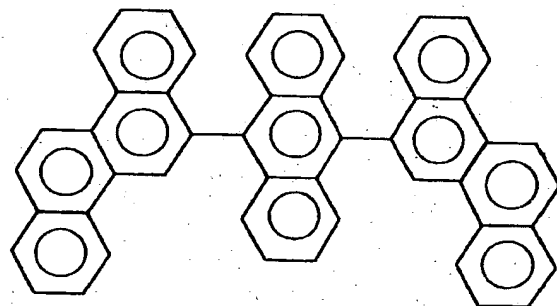
【0032】

【化 18】

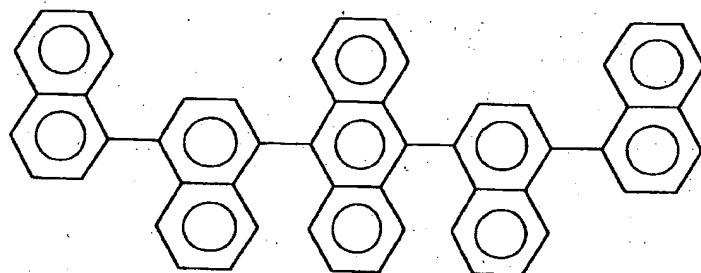
EM37



EM38



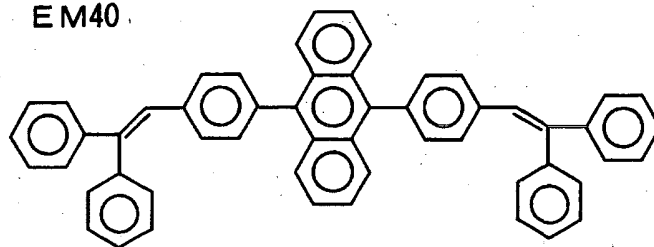
EM39



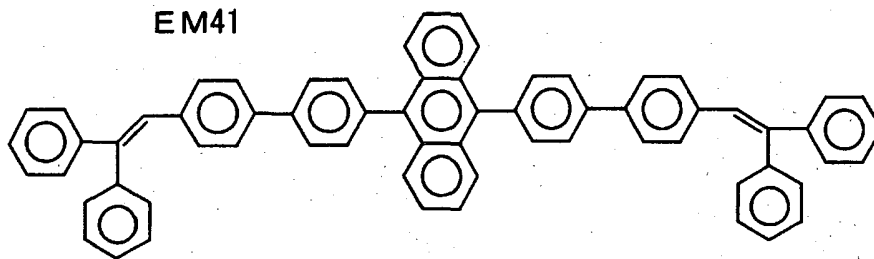
【0033】

【化 19】

EM40



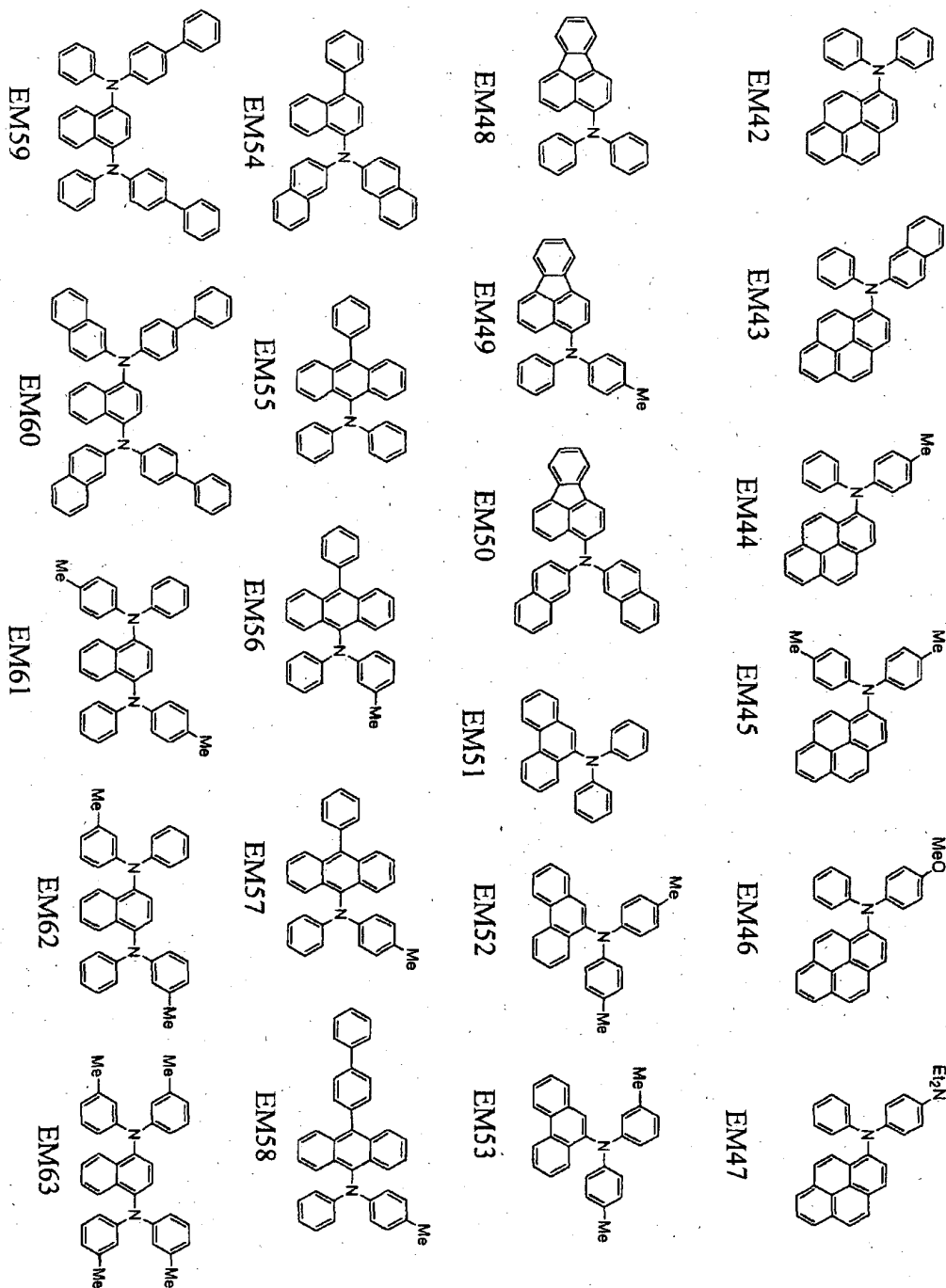
EM41



【0034】

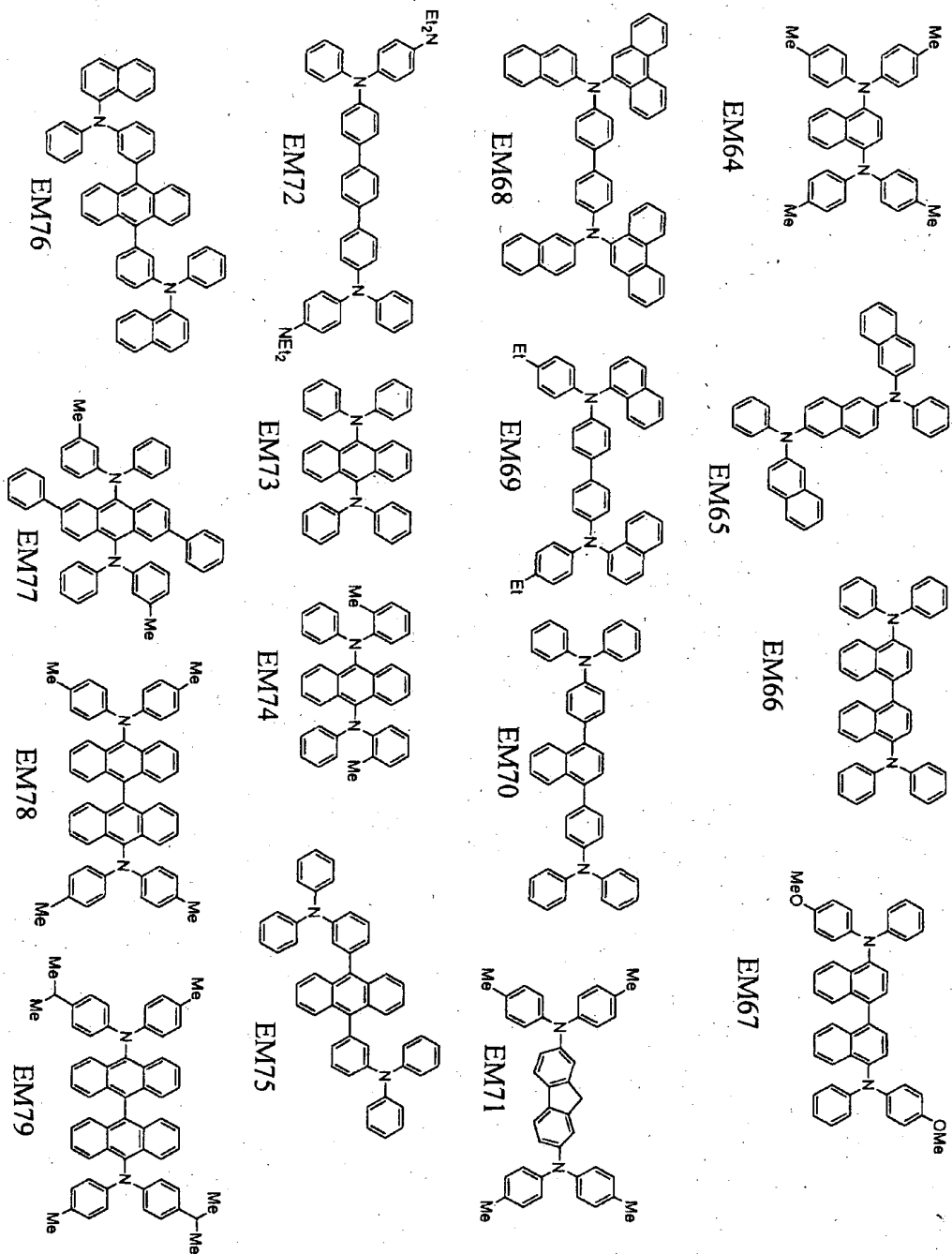
前記一般式 (III) で表されるアリールアミン化合物の具体例を以下に示す。

【化20】



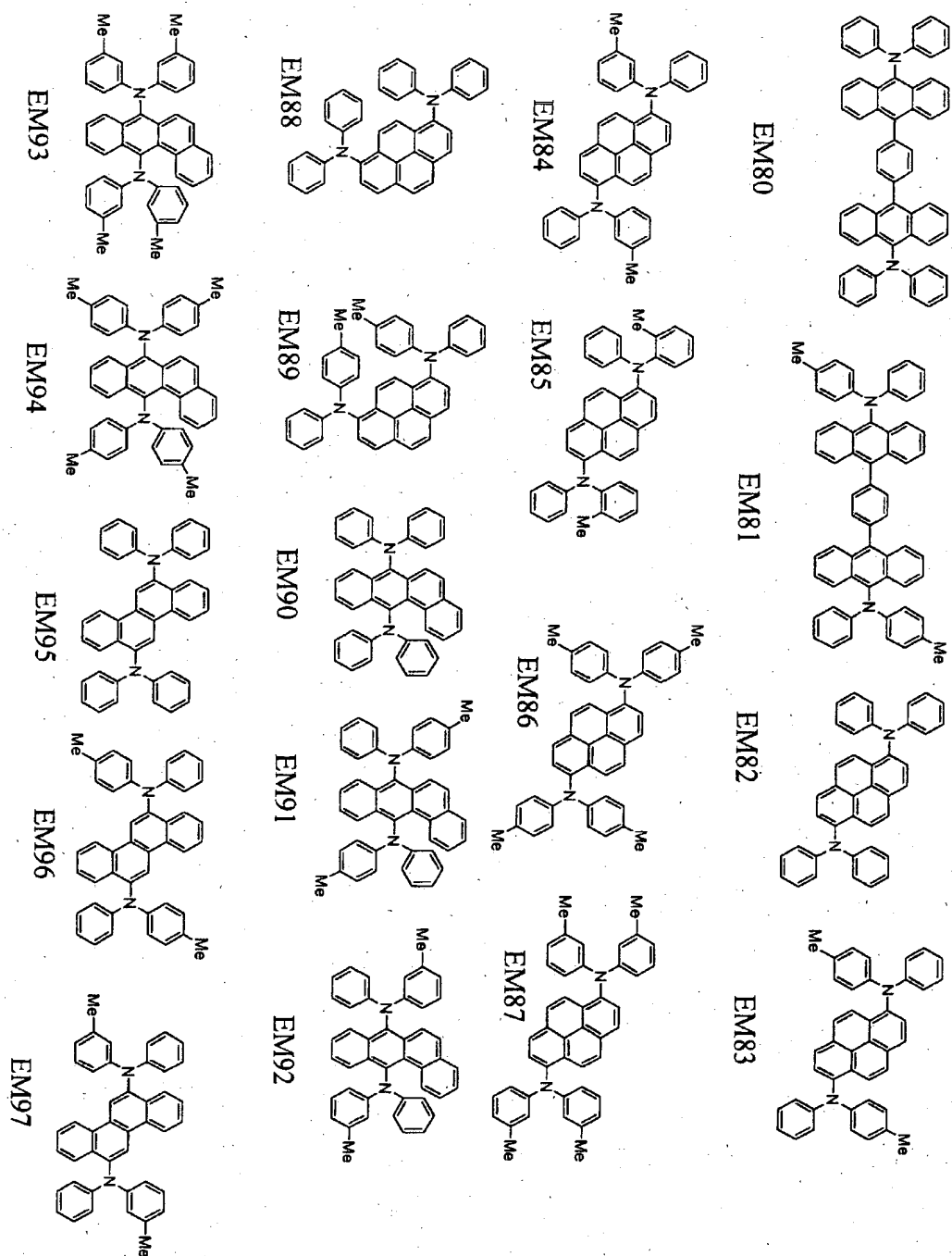
【0035】

【化 21】



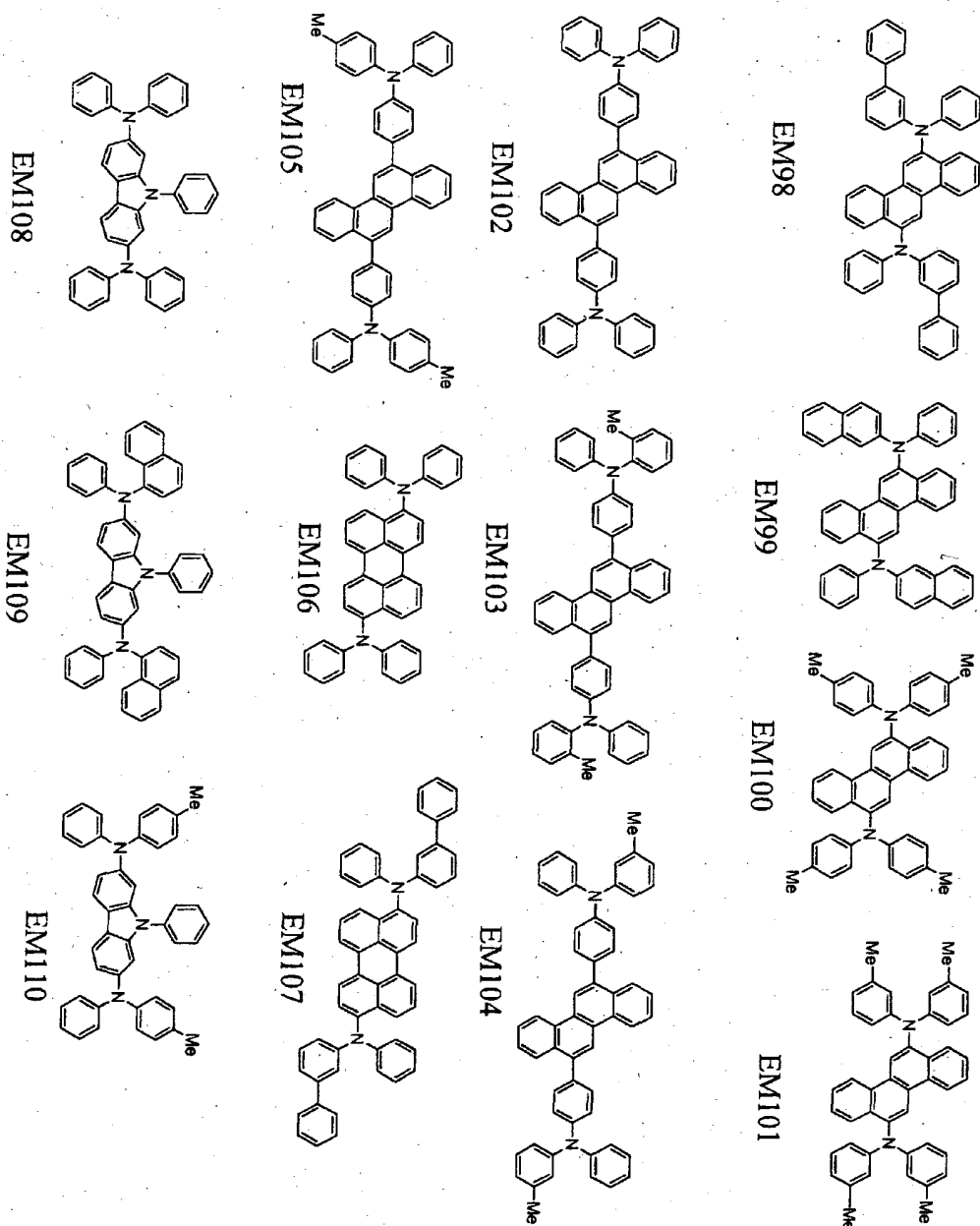
【0036】

【化 22】



【0037】

【化23】



【0038】

本発明においては、有機発光媒体層における前記（A）成分のアリールアミン化合物と前記（B）成分のアントラセン誘導体との含有割合は、重量比1：99～99：1の範囲で、使用する化合物の種類などに応じて適宜選定するのが有利である。特に、（A）成分化合物は正孔輸送性を有し、一方（B）成分化合物は

電子輸送性を有することを考慮して、得られる素子の寿命と効率が最も良好となるように選定するのが望ましい。

一般に、(A)成分と(B)成分の好ましい割合は2:98~9:91の範囲であり、特に3:97~5:95の範囲が好適である。この範囲で特に高い効率が得られる。

この有機発光媒体層の厚さとしては、5~200nmの範囲が好ましく、特に素子の印加電圧を非常に低くしうることから、10~40nmの範囲が好適である。

【0039】

このように、(A)成分と(B)成分を組み合わせることで有機発光媒体層に用いることにより、(B)成分単独使用の場合に比べて、効率が3~5倍程度高くなると共に、寿命も少なくとも3倍以上、最適化すれば10倍以上に長くすることができる。また、色純度を示す指標ともなる発光スペクトルの半値幅が狭くなり、発光スペクトルがシャープになるため、フルカラー用のディスプレイに適している。

さらに、(A)成分と(B)成分を組み合わせることにより、有機発光媒体層がより非晶質性となって、安定性が向上し、耐熱性に優れるものになる。(B)成分の化合物としては、ガラス転移点が110℃以上のものが好ましく、一方、(A)成分の化合物としては、ガラス転移点が70℃以上のものが好ましい。このようなガラス転移点を有する化合物を混合することにより、有機発光媒体層のガラス転移点を90℃以上にすることができ、85℃、500時間以上の保存耐熱性を得ることが可能となる。

【0040】

本発明の有機EL素子は、一对の電極の間に、前記の(A)成分と(B)成分との組み合わせを含む有機発光媒体層（以下、発光媒体層と略記する）を挟持させてなるものであるが、該電極とこの発光媒体層の間に種々の中間層を介在させるのが好ましい。この中間層としては、例えば正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層などが挙げられる。これらは、有機、無機の種々の化合物が知られている。

【0041】

このような有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
 - (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
 - (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
 - (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
 - (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
 - (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
 - (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
 - (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

この有機EL素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0042】

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げら

れる。

次に、上記の陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO（インジウムチンオキシド）、 SnO_2 、 ZnO 、 In-Zn-O などの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω/\square 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm～1 μm 、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

【0043】

次に、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、 $\text{Al/Li}_2\text{O}$ 、 Al/LiO_2 、 Al/LiF 、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光媒体層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1 μm 、好ましくは50～200 nmである。

【0044】

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある。）を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナ

イド（酸化物を含む）層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

【0045】

上記カルコゲナイドとしては、例えば SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などが好ましく挙げられる。

本発明の有機EL素子においては、前記（A）成分と（B）成分との使用割合によって、発光媒体層の電子輸送性及び正孔輸送性共に良好となり、前記した正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層などの中間層を省略することが可能となる。該表面層は、この場合においても設けることが可能であり、好ましい。

【0046】

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一对の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

本発明の有機EL素子においては、発光媒体層は、

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

【0047】

この発光媒体層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光媒体層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光媒体層を形成することができる。

【0048】

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光媒体層に、前記（A）成分及び（B）成分以外の他の公知の有機発光媒体を含有させてもよく、また、本発明に係る化合物を含む発光媒体層に、他の公知の有機発光媒体を含む発光媒体層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光媒体層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光媒体層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V・秒であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。

【0049】

次に、電子注入層・輸送層は、発光媒体層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0050】

また、本発明の有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0051】

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光媒体層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0052】

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光媒体層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注

入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim10^{-3}\text{ torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0053】

次に、この正孔注入層上に発光媒体層を設ける。この発光媒体層の形成も、本発明に係る有機発光媒体を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により、有機発光媒体を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光媒体層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は $10\sim40\text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0054】

次に、この発光媒体層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光媒体層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光媒体層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0055】

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にし

て、3～40Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

本発明はまた、前記(A)成分と、前記(B)成分を含む有機発光媒体をも提供するものである。この有機発光媒体は、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子に好適に用いられる。

【0056】

【実施例】

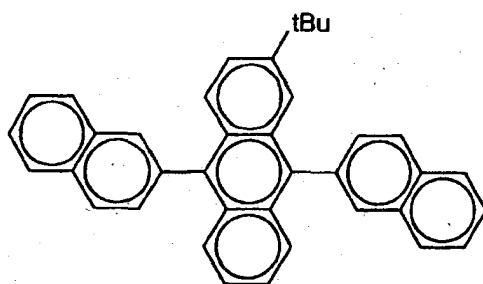
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

公知の文献に従い、下記化合物Ant-1、TPD78及びTPD107を合成し、精製した。

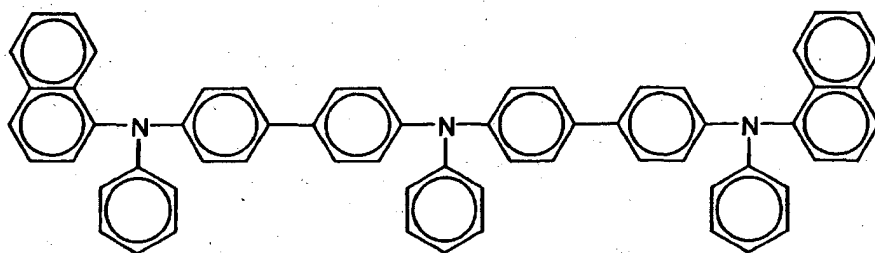
【0057】

【化 24】

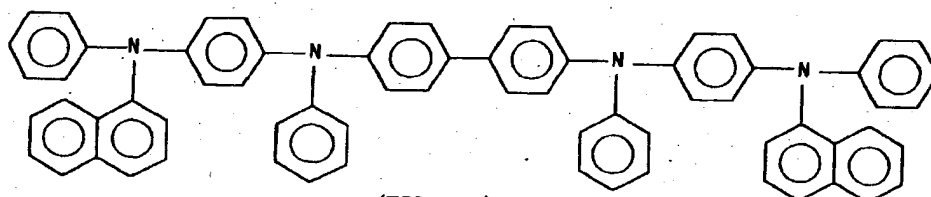


(Ant-1)

(tBu:tert-ブチル基)



(TPD 78)



(TPD 107)

【0058】

25×75×1.1 mmサイズのガラス基板上に、膜厚120 nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄を行ったのち、真空蒸着装置にこのガラス基板を設置した。

まず、TPD107を60 nmの厚さに蒸着したのち、その上にTPD78を20 nmの厚さに蒸着した。次いでAnt-1と上記EM82とを、重量比40:3で同時蒸着し、厚さ30 nmの発光媒体層を形成した。

次に、Alq (8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体) を20 nmの厚さに蒸着した。TPD107, TPD78, Ant-1/EM82及びAlqは、それぞれ正孔注入層、正孔輸送層、発光媒体層及び電子注入層である。

次に、LiFを0.3 nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを100 nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL

素子を作製した。

次に、この素子について、通電試験を行ったところ、電圧 6 V、電流密度 4.05 mA/cm^2 にて、 110 cd/m^2 の純青色発光が得られ、効率は 2.7 cd/A 、発光スペクトルの半値幅は 43 nm であった。

電流密度 10 mA/cm^2 で直流の連続通電テストを行ったところ、半減寿命は 500 時間であった。

【0059】

実施例 2～17

実施例 1 において、発光媒体層を、表 1 に示す種類の化合物 A と化合物 B を表 1 に示す割合で用いて形成した以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた素子の性能を表 1 に示す。

【0060】

【表 1】

表 1

実施例	有機発光媒体層			電圧 (V)	電流密度 (mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)	効率 (cd/A)	発光色	半値幅 (nm)	半減寿命 (hr)
	(A)成分	(B)成分	(A):(B)							
1	EM82	Ant-1	3:40	6	4.05	110	2.7	純青色	43	500
2	EM45	EM2	2:40	6	5.75	145	2.5	純青色	40	450
3	EM83	EM4	2:40	6	5.95	180	3	純青色	45	500
4	EM96	EM5	2:40	6	5.05	140	2.8	純青色	49	650
5	EM45	EM6	2:40	6	5.8	115	2	純青色	41	610
6	EM82	EM7	2:40	6	5.55	130	2.3	純青色	43	700
7	EM95	EM9	2:40	6	5.45	180	3.3	純青色	50	420
8	EM95	EM10	2:40	6	5.5	165	3	純青色	51	670
9	EM96	EM12	2:40	6	6.05	195	3.2	純青色	48	650
10	EM83	EM13	2:40	6	5.55	190	3.4	純青色	45	700
11	EM82	EM15	2:40	6	5.95	170	2.8	純青色	44	450
12	EM95	EM27	3:40	6	4.35	120	2.7	純青色	51	690
13	EM83	EM29	3:40	6	4.05	120	2.9	純青色	45	440
14	EM96	EM32	3:40	6	5.05	145	2.9	純青色	48	730
15	EM45	EM36	3:40	6	4.95	110	2.2	純青色	42	430
16	EM82	EM37	2:40	6	5.25	135	2.6	純青色	43	650
17	EM73	EM37	2:40	6	5.1	105	2.1	純青色	50	360

【0061】

実施例 18

実施例 1 と同様素子を作製した。但し、発光媒体層として EM96 と EM32 の重量比 3 : 40 の混合層を用い、さらに陰極を LiF/Al のかわりとして Alq : Cs/Al を用いた。Alq : Cs は電子伝達化合物である Alq と Cs

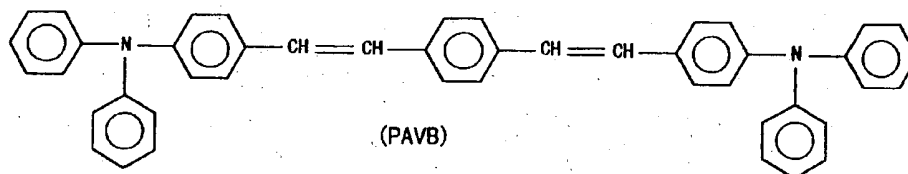
s 金属のモル比 1 : 1 の混合層である。電圧 4.5 V、電流密度 1.5 mA/cm^2 にて 50 cd/m^2 の青色発光が得られた。効率は、 3.3 cd/A と高かった。 10 mA/cm^2 の定電流駆動の寿命は 750 時間であった。

【0062】

比較例 1

実施例 1 において、EM82 の代わりにアミン含有スチリル誘導体である下記 PAVB を同時蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【化 25】



この素子の性能を評価したところ、電圧 5 V、電流密度 1.05 mA/cm^2 にて、輝度 110 cd/m^2 の青色発光が得られたが、発光スペクトルの半値幅は 59 nm と色純度が悪かった。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、色純度が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機 EL 素子を提供することができる。

この有機 EL 素子は、各種表示装置の発光素子として好適に用いられ、特に、フルカラー用に適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色純度が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、かつ高効率で青色系発光が得られる有機EL素子、及びこの有機EL素子に好適に用いられる有機発光媒体を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定のアリールアミン化合物と、(B) 特定構造のアントラセン誘導体を含む有機発光媒体層を、一対の電極間に挟持させてなる有機EL素子、及び上記(A)成分と(B)成分を含む有機発光媒体である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名 出光興産株式会社